

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-160943
(P2002-160943A)

(43)公開日 平成14年6月4日(2002.6.4)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 3 C 15/00		C 0 3 C 15/00	B 4 G 0 5 9
3/085		3/085	4 G 0 6 2

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2001-267198(P2001-267198)
(22)出願日 平成13年9月4日(2001.9.4)
(31)優先権主張番号 特願2000-278299(P2000-278299)
(32)優先日 平成12年9月13日(2000.9.13)
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004008
日本板硝子株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号
(72)発明者 倉知 淳史
大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号
日本板硝子株式会社内
(72)発明者 三谷 一石
大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号
日本板硝子株式会社内
(74)代理人 100081880
弁理士 渡部 敏彦

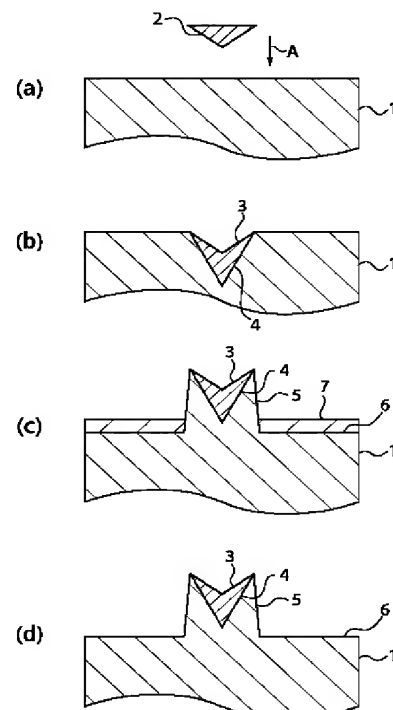
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非晶質材料の加工方法及びガラス基板

(57)【要約】

【課題】 均一な突起高さを有する表面凸部を非晶質材料の所望位置に形成することができるようにした。

【解決手段】 無機ガラス1の表面にダイヤモンド製の圧子2を所定の加圧力で押し当てて高密度化された圧縮層4を形成し、次いで前記無機ガラス1をフッ酸を含有する酸性エッチング液に浸漬して第1のエッチング処理を行い、さらにpH11以上の水酸化カリウム水溶液等のアルカリ性エッチング液に前記無機ガラス1を浸漬して変質層7を除去する第2のエッチング処理を行い、無機ガラス1の表面に微小凸部5を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶質材料の表面に対し部分的に所定の加圧力を負荷して高密度化された圧縮層を形成し、次いで該圧縮層と該圧縮層以外の非圧縮層とで除去能力の異なる処理剤を使用して前記非晶質材料の表面層を除去し、前記圧縮層を凸形状に加工することを特徴とする非晶質材料の加工方法。

【請求項2】 前記処理剤は、前記圧縮層と前記非圧縮層とでエッチング速度の異なるエッチング液であることを特徴とする請求項1記載の非晶質材料の加工方法。

【請求項3】 前記エッチング液は、酸を含有した酸性溶液であることを特徴とする請求項2記載の非晶質材料の加工方法。

【請求項4】 前記酸性溶液は、フッ酸を含有していることを特徴とする請求項3記載の非晶質材料の加工方法。

【請求項5】 前記酸性溶液で第1のエッチング処理を行った後、アルカリ性溶液で第2のエッチング処理を行うことを特徴とする請求項3又は請求項4に記載の非晶質材料の加工方法。

【請求項6】 前記アルカリ性溶液は、キレート剤を含有していることを特徴とする請求項5記載の非晶質材料の加工方法。

【請求項7】 前記エッチング液は、キレート剤を含有したアルカリ性溶液であることを特徴とする請求項2記載の非晶質材料の加工方法。

【請求項8】 前記非晶質材料は、無機ガラスであることを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれかに記載の非晶質材料の加工方法。

【請求項9】 前記無機ガラスは、少なくともケイ素酸化物と、アルミニウム酸化物とを含有していることを特徴とする請求項8記載の非晶質材料の加工方法。

【請求項10】 前記無機ガラスは、少なくともケイ素酸化物と、アルカリ土類金属酸化物から選択された少なくとも1種以上の酸化物とを含有していることを特徴とする請求項8記載の非晶質材料の加工方法。

【請求項11】 前記圧縮層は、前記非晶質材料の硬度よりも大きな硬度を有する圧子を押圧して形成することを特徴とする請求項1乃至請求項10のいずれかに記載の非晶質材料の加工方法。

【請求項12】 前記圧子を非晶質材料の表面に押し当てた状態で前記表面上を相対移動させ、前記圧縮層を形成することを特徴とする請求項11記載の非晶質材料の加工方法。

【請求項13】 前記圧子は、プローブから成ることを特徴とする請求項11又は請求項12記載の非晶質材料の加工方法。

【請求項14】 前記プローブは、走査型プローブ顕微鏡のプローブから成ることを特徴とする請求項13記載の非晶質材料の加工方法。

【請求項15】 前記圧縮層は、前記非晶質材料の硬度よりも大きな硬度を有する微粒子を前記非晶質材料の表面に衝突させて形成することを特徴とする請求項1乃至請求項10のいずれかに記載の非晶質材料の加工方法。

【請求項16】 前記微粒子は、スラリー状であることを特徴とする請求項15記載の非晶質材料の加工方法。

【請求項17】 前記圧縮層を形成した後、該圧縮層に表面処理を施し、その後、前記処理剤を使用して前記表面層を除去することを特徴とする請求項1乃至請求項16のいずれかに記載の非晶質材料の加工方法。

【請求項18】 前記表面処理は、前記非晶質材料の硬度と同等以下の硬度を有する遊離砥粒で研磨することを特徴とする請求項17記載の非晶質材料の加工方法。

【請求項19】 前記遊離砥粒は、コロイダルシリカであることを特徴とする請求項18記載の非晶質材料の加工方法。

【請求項20】 非晶質材料が多成分系無機ガラスで構成されると共に、請求項1乃至請求項19のいずれかに記載の非晶質材料の加工方法により凸部が形成されていることを特徴とするガラス基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は無機ガラス材料等の非晶質材料の加工方法、及び該非晶質材料を使用したガラス基板に関する。

【0002】

【従来の技術】非晶質材料としてのガラスは、高い硬度と均質な物性を有し、安価で経済性に優れていることから、従来から多岐にわたる分野で使用されている。

【0003】すなわち、表面に微小な突起が形成されたガラス基板は、液晶表示素子では前記突起が所謂セルギャップのギャップ長を決定する役割を果たし、セルギャップ調整用のガラスビーズを使用することなく、所望のセルギャップを有する液晶表示素子を製造することができ。

【0004】また、この種の微小な突起や微小な凹凸が表面に形成されたガラス基板は、光ディスクや光磁気ディスクでも前記微小な凹凸が信号読取に重要な役割を果たし、また、規則正しく配列された突起を有する光回折格子を製造する上でもガラス基板は重要な部品となっている。

【0005】そして、この種のガラス基板は、ハードディスクドライブ(HDD)の磁気ディスク用基板にも広く使用されている。

【0006】ところで、HDDでは、一般に、ディスクが静止しているときは磁気ヘッドがディスク表面に接触し、HDDが起動すると磁気ヘッドをディスクから僅かに浮かせた状態でディスクを高速回転させるCSS(Contact Start Stop)方式と称される駆動方式が採用されている。

【0007】そして、HDDをCSS方式で駆動させる場合、起動時から磁気ヘッドを浮かせる際に、磁気ヘッドがディスクに固着したり或いは起動・停止時の摩擦を低減させるために、テクスチャと呼称される微小凹凸をガラス基板の表面に形成することが一般に行われている。すなわち、ガラスは脆性材料であり塑性材料に比べると形状加工が著しく困難ではあるが、ディスク基板としての有用性から、従来より、ガラス基板の表面に微小凹凸を形成する様々な方法が開発され、実用化されている。

【0008】例えば、特開昭64-42025号公報には、フッ素を含む薬液、又はフッ化水素ガスを使用してエッチング処理を行い、これによりガラス基板上に微小凹凸を形成した技術が開示されている（第1の従来技術）。

【0009】また、特開平7-296380号公報には、ガラス基板を結晶化処理し、その表面を鏡面研磨した後、フッ酸に硫酸又はフッ化アンモニウムを加えたエッチング液により処理し、ガラス基板表面に微細な凹凸を形成した技術が開示されている（第2の従来技術）。

【0010】さらに、特開平8-249654号公報には、超微粒子を単分散化した状態で基板に塗布し、次いでドライエッチングにより表面保護層をエッチングした後、超微粒子を除去して基板の表面に微細な凹凸を形成した技術が開示されている（第3の従来技術）。

【0011】また、特開平7-182655号公報や特開平9-194229号公報には、所定エネルギーのレーザーをガラス基板の表面に照射してレーザー照射部位を隆起させ、これによりガラス基板の表面に突起部を形成した技術が開示されている（第4の従来技術）。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記第1の従来技術では、所定の化学組成を有するガラスに対し、フッ素を含む薬液、又はフッ化水素ガスを使用してエッチング処理を行っているのみであるため、形成される表面凹凸は突起高さも不規則な粗面となり、均一な突起高さを有するテクスチャを得ることは困難であるという問題点があった。

【0013】また、上記第2の従来技術は、ガラス基板を結晶化処理して結晶化層と非晶質層とを形成し、結晶層と非結晶層とでエッチング速度が異なることを利用してガラス基板上に表面凹凸を形成したものであり、したがって通常の均質なガラス材には適用することができないという問題点があった。

【0014】さらに、上記第3の従来技術では、基板上に超微粒子を被着し、ドライエッチングを行った後、超微粒子を除去しているため、通常の金属性マスクでマスクングしてエッチング処理を施す場合と異なり、微小な表面凹凸を形成することは可能と考えられるが、ドライエッチングはエッチング速度が遅く、このためコストの

高騰化を招き、大量生産には不向きであるという問題点があった。

【0015】また、上記第4の従来技術は、ガラス基板の表面にレーザーを照射しているため、特定波長のレーザー光に対し大きな吸光係数を持つガラス材に加工対象が限定されるという問題点があった。また、該第4の従来技術では、形成される凸部の突起高さはレーザー光の出力に極めて敏感であるため、所望の突起高さを有する均一な凸部を得ることは困難であるという問題点があった。

10 【0016】このように第1乃至第4の従来技術では、未だ均一な突起高さを有する微小凹凸、特に微小凸部を工業的に大量生産することができないという問題点があった。しかも、近年、HDDの分野においては、ディスクのより一層の高密度化が要請されてきており、ディスクの高密度化に伴ってガラス基板の表面凹凸の突起高さを極力低くし且つ該突起高さの均一性が要求されてきている。

20 【0017】本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、均一な突起高さを有する表面凸部を非晶質材料の所望位置に形成することができる非晶質材料の加工方法及び該非晶質材料を使用した磁気ディスク用基板を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、均一な突起高さを有する微小凸部を非晶質材料の所望位置に形成すべく、鋭意研究した結果、無機ガラス等の非晶質材料は常温においても高圧力で加圧することにより塑性流動を起こして高密度化し、高密度化された圧縮層と該圧縮層以外の非圧縮層とでは異なる化学的特性を有するという知見を得た。

30 【0019】そして、さらに本発明者等が研究を進めたところ、前記圧縮層と該圧縮層以外の非圧縮層とで除去能力の異なる処理液を使用して前記非晶質材料の表層面の除去処理を行うことにより、前記圧縮層を凸形状に加工することができるという知見を得た。

40 【0020】本発明はこれらの知見に基づきなされたものであって、本発明に係る非晶質材料の加工方法は、非晶質材料の表面に対し部分的に所定の加圧力を負荷して高密度化された圧縮層を形成し、次いで該圧縮層と該圧縮層以外の非圧縮層とで除去能力の異なる処理剤を使用して前記非晶質材料の表層面を除去し、前記圧縮層を凸形状に加工することを特徴とし、また、前記非晶質材料は、具体的には無機ガラスであることを特徴とし、さらに前記処理剤は、前記圧縮層と前記非圧縮層とでエッチング速度の異なるエッチング液であることを特徴としている。

50 【0021】また、エッチング液としては、無機ガラスに対して大きなエッチング作用を呈することのできる酸を含有した酸性溶液、特にフッ酸を含有した酸性エッチング液を使用するのが好ましい。

【0022】ところで、酸性エッチング液でエッチング処理を行うと、無機ガラスを構成する成分の一部が酸性エッチング液に溶出し、非圧縮層の表面に変質層が形成される。そして、本発明者等の研究結果により、該変質層はアルカリ性エッチング液でエッチング処理を行うことにより除去することができるということが判明した。

【0023】そこで、本発明の非晶質材料の加工方法は、前記酸性エッチング液で第1のエッチング処理を行った後、アルカリ性エッチング液で第2のエッチング処理を行うことを特徴としている。

【0024】このように第1のエッチング処理を行った後、アルカリ性エッチング液で第2のエッチング処理を行うことにより、前記変質層を除去することができるので、ガラス表面とガラス内部とで同質に保つことができ、また、表面凸部の突起高さが高くなるので、高い突起高さが必要とされる用途に好適した非晶質材料を得ることができる。

【0025】また、非晶質材料である無機ガラスはケイ素酸化物を主成分とするものであるが、該無機ガラスにアルミニウム酸化物が含有されている場合は、アルミニウム酸化物が酸性溶液に溶出し易いため、酸性エッチング液によりエッチング処理が促進される。しかも、アルミニウム酸化物は酸以外の薬品に対しては耐蝕性に優れている。したがって、高密度化された圧縮層は緻密化されたケイ素酸化物がその他の成分の溶出を妨げる一方、非圧縮層ではアルミニウム酸化物が酸性エッチング液により選択的にエッチングされ、その結果無機ガラス表面には微小凸部が容易に形成される。

【0026】したがって、前記非晶質材料が、少なくともケイ素酸化物と、アルミニウム酸化物とを含有しているのが好ましい。

【0027】また、アルカリ土類金属酸化物はキレート剤を含有したアルカリ性溶液に溶出し易く、また、耐水性に優れている。したがって、非晶質材料中にアルカリ土類金属酸化物が含まれている場合は、キレート剤を含有したアルカリ性エッチング液によりアルカリ土類金属酸化物が選択的にエッチングされ、アルカリ性エッチング液によるエッチング処理のみでもガラス表面に微小凸部を形成することが可能となる。

【0028】そこで、本発明は、前記エッチング液は、キレート剤を含有したアルカリ性溶液であることを特徴とし、また前記非晶質材料は、少なくともケイ素酸化物と、アルカリ土類金属酸化物から成る群から選択された少なくとも1種以上の酸化物とを含有することを特徴とするのも好ましい。

【0029】また、非晶質材料の表面に圧縮層を形成するためには、非晶質材料の硬度よりも大きな硬度を有する部材で前記非晶質材料を押圧する必要がある。

【0030】そこで、本発明は、前記圧縮層は、前記非晶質材料の硬度よりも大きな硬度を有する圧子を押し

て形成することを特徴とし、或いは前記圧子を非晶質材料の表面に押し当てた状態で前記表面上を相対移動させ、前記圧縮層を形成することを特徴としている。

【0031】また、非晶質材料の表面に前記圧縮層を形成するためには、前記圧子をプローブに用いると微細な加工を施すことができる。

【0032】特に、前記プローブが、走査型プローブ顕微鏡のプローブである場合、微細な加工を確実に行うことができる。

【0033】また、その他の表面凸部を形成する方法としては、非晶質材料の硬度よりも大きな硬度を有する微粒子を前記非晶質材料の表面に衝突させて一度に多量の表面凸部を形成するのも好ましい。

【0034】前記微粒子は、非晶質材料の表面損傷を避ける観点から、スラリ状であることを特徴としている。

【0035】また、圧縮層は圧子を押し当てて形成されているため、通常、圧子の底面形状に対応した窪み部が圧縮層の頭頂部に形成される。したがって、圧縮層を形成した後、表面層の除去処理を行う前に、必要に応じて表面処理を行い、窪み部を除去するようにしてもよい。

【0036】すなわち、前記圧縮層を形成した後、該圧縮層に表面処理を施し、その後、前記処理剤を使用して前記表層面を除去するのも好ましい。

【0037】また、前記表面処理は、非晶質材料の表面損傷を避ける観点からは、前記非晶質材料の硬度と同等以下の硬度を有する遊離砥粒、例えばコロイダルシリカで研磨するのが好ましい。

【0038】また、本発明に係るガラス基板は、非晶質材料が多成分系無機ガラスで構成されると共に、上記非晶質材料の加工方法により凸部が形成されていることを特徴としている。

【0039】上記加工方法により得られた非晶質材料は、突起高さが高く均一で微細な凸部を多数且つ任意のパターンで、例えば同心円状に分布させることが可能であるので、ガラス基板を磁気ディスク用基板に使用し、CSS方式で駆動したときでも、起動時に磁気ヘッドが基板に固着するのを防止することができ、さらに走行中における磁気ヘッドと基板との間隙変動や磁気ヘッドと基板との衝突による読取エラーを防止することができ、ノイズ特性に優れた磁気ディスク基板を得ることができる。

【0040】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態を図面に基いて詳説する。

【0041】図1は本発明に係る非晶質材料の加工方法の一実施の形態（第1の実施の形態）を示す製造工程の説明図である。

【0042】図1(a)において、1は非晶質材料としての無機ガラス1であって、本実施の形態では、酸性溶液及びアルカリ性溶液に対するエッチング性や磁気ディ

10

20

30

40

50

スク用基板として使用した場合の特性を考慮し、その組成範囲が、 SiO_2 : 55mol%~72mol%、 Al_2O_3 : 1mol%~12.5mol%、アルカリ土類金属酸化物(MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO): 総計で2mol%~16mol%、 Li_2O : 5mol%~20mol%、 Na_2O : 1.2mol%以下とされている。

【0043】以下、その限定理由について述べる。

【0044】 SiO_2 は無機ガラスを構成する主要成分であり、含有率が55mol%未満になるとガラスの耐久性が悪化する一方、72mol%を超えると粘度が上がり過ぎて溶融が困難になる。そこで、本実施の形態では SiO_2 の含有率を55mol%~72mol%に設定した。

【0045】 Al_2O_3 はガラスの耐久性を向上させる成分であり、また酸性エッチング液に対して溶出し易い成分である。しかしながら、その含有率が1mol%未満では所期の作用効果を奏することができず、一方その含有率が12.5mol%を超えると粘度が上がり過ぎて耐失透性が低下し、溶融が困難になる。そこで、本実施の形態では Al_2O_3 の含有率を1mol%~12.5mol%に設定した。

【0046】 MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO 等はアルカリ土類金属酸化物であるが、斯かるアルカリ土類金属酸化物は無機ガラスの溶融性を高める他、キレート剤を含有したアルカリ性溶液に対して溶出し易く、したがって該アルカリ性エッチング液に対してエッチング処理を促進する。しかしながら、その含有率が2mol%以下では所期の作用効果を奏することができず、一方、その含有率が16mol%を超えるとガラスの液相温度が上昇し、耐失透性が悪化する。そこで、本実施の形態ではアルカリ土類金属酸化物である MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO の含有率を総計で2mol%~16mol%に設定した。

【0047】 Li_2O はガラス溶融時の溶融性を高める成分であるが、その含有率が5mol%未満の場合は、粘度が上がって溶融が困難になり、一方、その含有率が20mol%を超えると化学的耐久性が悪化する。そこで、本実施の形態では Li_2O の含有率を5mol%~20mol%に設定した。

【0048】 Na_2O もガラス溶融時の溶融性を高める成分であるが、その含有率が1.2mol%を超えると化学的耐久性が悪化する。このため、本実施の形態では Na_2O の含有率を1.2mol%以下に設定した。

【0049】尚、これら Li_2O 、 Na_2O 等のアルカリ金属酸化物を無機ガラス1中に含有させることにより、イオン交換による化学強化が可能となる。

【0050】さらに、上記無機ガラス1は、本発明が要求している諸特性を損なわない範囲で Fe_2O_3 、 MnO 、 NiO 、 Cr_2O_3 、 CoO などの着色剤等を適宜含有させることができる。

【0051】以上のような、磁気ディスク用基板として

の組成を有する無機ガラス1の他にも、例えば、 Al_2O_3 に加えて B_2O_3 を含む無機ガラスや、無アルカリガラス、光学用途向けに屈折率を制御するための成分を有する無機ガラスに対しても、本発明は有効である。

【0052】次いで、図1(a)の矢印Aに示すように、圧子2を無機ガラス1の表面に押し当て、図1(b)に示すように無機ガラス1の表面に窪み部3を有する圧縮層4を形成する。この処理を繰り返して複数の所望の位置の各々に圧縮層4を形成する。

【0053】圧子2は無機ガラス1の硬度よりも大きな硬度を有する必要がある、ダイヤモンド製や超硬合金製の材料を使用することができる。また、圧子2の形状としては錐形形状が好ましく、錐形の底面形状としては所望の突起形状に応じて四角錐形状等の任意の形状を使用することができるが、クラックの発生を防止する観点からは、球面等の圧縮力の分布が均一で稜線を有さない形状が好ましい。

【0054】また、圧子2として、プローブを用いることができる。前記プローブとして、例えば走査型プローブ顕微鏡(SPM)用のプローブも用いることができる。SPMを用いることにより、 μm オーダーの微小な領域に圧縮層4のパターンを任意の位置に制御性良く形成することが可能である。このときプローブで無機ガラス1の表面を掃引することにより、圧縮層4は点状だけでなく、線状や面状に形成することができる。また、用いることができるプローブの材質や形状は特に限定されない。

【0055】さらに、圧子2を無機ガラス1に押し当てる際の加圧力は、本実施の形態では例えば、ダイヤモンド製の圧子2の場合、荷重0.3GPa~4GPaに設定されている。すなわち、荷重が0.3GPa未満の場合は無機ガラス1の表面に圧縮層4を形成することができず、一方、荷重が4GPaを超えるとクラック等の破壊が生じる虞がある。そこで、本実施の形態では圧子2により無機ガラス1に負荷される荷重を、大概0.3GPa~4GPaに設定した。

【0056】次に、圧縮層4が形成された無機ガラス1を酸性エッチング液に浸漬して第1のエッチング処理を行って無機ガラス1の表層面を除去し、これにより図1(c)に示すように、圧縮層4部分に微小凸部5が形成され、さらに、圧縮層4以外の非圧縮層6からは SiO_2 以外の成分が溶出して変質層7を形成する。

【0057】すなわち、無機ガラス1の組成中には耐酸性が強い成分と耐酸性が弱い成分とがある。具体的には、 SiO_2 は耐酸性が強く、 Al_2O_3 、アルカリ金属酸化物(Li_2O 及び Na_2O)、アルカリ土類金属酸化物(MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO 等)は酸に浸蝕され易いという特質を有する。

【0058】したがって、高密度化された圧縮層4は緻密化した SiO_2 がその他の成分の溶出を妨げるため酸

性エッチング液によってエッチングされ難い一方で、非圧縮層6は SiO_2 成分以外の成分は酸性エッチング液によって選択的にエッチングする。そして、これにより非圧縮層6ではエッチングが促進され、圧縮層4は微小凸部5となって残存する。

【0059】さらに、上述したように非圧縮層6は SiO_2 成分以外の成分を酸性エッチング液は選択的にエッチングするが、その結果、 SiO_2 以外の成分が溶出し、非圧縮層6の表面には多孔質な変質層7が形成される。

【0060】尚、酸性エッチング液としては、硫酸、硝酸、塩酸、フルオロ酢酸等の水溶液を使用することができるが、所望のエッチング処理を迅速に行なうためには強酸の水溶液であることが望ましく、特に濃度が0.005vol%以上のフッ酸を含有した水溶液はエッチング作用に優れ、最も好ましい。

【0061】次いで、アルカリ性エッチング液に浸漬して第2のエッチング処理を行い、図1(d)に示すように、変質層7を除去する。すなわち、変質層7は化学的に不安定な多孔質部分であり、無機ガラス1の表面から SiO_2 以外の成分が溶出した部分であるため、斯かる変質層7を除去することにより、ガラス表面をガラス内部と同様、化学的に安定した構造にする。

【0062】尚、アルカリ性エッチング液としては、例えばpH11以上の水酸化カリウム水溶液や、市販のアルカリ洗浄液の希釈液を使用することができる。

【0063】また、アルカリ土類金属酸化物は、キレート剤を含有したアルカリ性溶液に溶出し易く、斯かる観点からキレート剤を含有したアルカリ性エッチング液で第2のエッチング処理を行うのも好ましい。

【0064】ここで、キレート剤としては、EDTA(エチレンジアミン四酢酸)、NTA(ニトリロ三酢酸)等のアミノカルボン酸、シュウ酸等の多価カルボン酸、STPP(トリポリリン酸ナトリウム)等のリン酸塩を使用することができる。

【0065】このように本第1の実施の形態によれば、圧縮層4を形成し、圧縮層4と非圧縮層6とでエッチング性の相違を利用して圧縮層4を形成した部分に微小凸部5を形成しているため、突起高さが均一な微小凸部5を任意のパターンで無機ガラス1表面に形成することができる。

【0066】図2は本発明の第2の実施の形態を示す製造工程の説明図であって、本第2の実施の形態では、図2(a)に示すように、無機ガラス1の表面に球形の圧子8を押し当て、次いで矢印B方向に掃引し、圧子8の移動軌跡に沿って線状の圧縮層9を形成する。この処理を繰り返して複数回の所望の位置の各々に圧縮層9を形成する。

【0067】次いで、第1の実施の形態と同様、酸性エッチング液、好ましくはフッ酸水溶液に浸漬して第1の

エッチング処理を施して表層面を除去し、これにより、図2(b)に示すように、線状の微小凸部10及び変質層11が形成される。

【0068】次いで、アルカリ性エッチング液で変質層11を除去し、図2(c)に示すように、線状の微小凸部10が形成された無機ガラス1が製造される。

【0069】このように圧子8を掃引して圧縮層9を形成することによっても、第1の実施の形態と同様、突起高さが均一な微小凸部10を任意のパターンで無機ガラス1表面に形成することができる。

【0070】また、圧縮層4を形成する他の方法としては、例えば、無機ガラス1よりも大きい硬度を有する微粒子を無機ガラス1の表面に衝突させ、無機ガラス1の表面に多数の圧縮層4を一度に形成することができる。微粒子を衝突させる方法としては、例えば、空気を媒体として微粒子を無機ガラス1に吹き付けるエアブラスト法、水等の液体を媒体としてスラリー状にした微粒子を無機ガラス1に吹き付けるウェットブラスト法等が挙げられる。特に後者は、液体を媒体としているので、個々の微粒子を凝集させずに無機ガラス1の表面に衝突させることができ、また噴射スピードを制御しやすいので、過圧による傷やクラックの発生がほとんど無く、無機ガラス1の表面に均一に圧縮層4を形成することが可能であるので、圧縮層4の形成方法としてより好ましい。

【0071】さらに、圧縮層4を形成する際には、図1(b)に示すように、窪み部3が形成されるため、該窪み部3を残存させた状態でエッチング処理した場合は、微小凸部5の形状は、図1(d)に示すように、略V字状、又はカルデラ状になる場合がある。したがって無機ガラス1の用途によっては表面処理を行って窪み部3を除去した後、エッチング処理を施すようにしてもよい。

【0072】ここで、表面処理としては、無機ガラス1に傷等が付かないようにする必要があり、したがって無機ガラス1の硬度と同等又はそれ以下の硬度を有する遊離砥粒を使用して研磨処理するのが好ましく、また、遊離砥粒は球形であるのが好ましく、例えばコロイダルシリカを使用することができる。

【0073】さらに、上述したようにアルカリ土類金属はキレート剤を含有したアルカリ性溶液に対して溶出し易いため、アルカリ土類金属を含有した化合物、すなわち、 MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO 等は前記アルカリ性エッチング液に対して選択的にエッチングされ、したがって、突起高さが小さくてもよい場合は、アルカリ性溶液によるエッチングのみでも可能、即ち、酸性エッチング溶液を使用したエッチングを省略することも可能である。

【0074】また、上記非晶質材料を磁気ディスク用基板として使用する場合は、アルカリ性エッチング液による第2のエッチング処理の後、化学強化処理を行ってガラス基板の表面圧縮応力を高めるのが好ましい。すなわ

10

20

30

40

50

ち、例えば、温度360℃～380℃下、所定の容量比に調合された硝酸カリウムと硝酸ナトリウムとの熔融塩に0.5時間～4時間浸漬し、無機ガラス中のアルカリイオンをより大きなイオン半径を有するアルカリイオンにイオン交換して表面圧縮応力を高め、これにより磁気ディスクを高速回転させても破損するのを防止することができる。

【0075】そして、上記加工方法により得られた非晶質材料は、突起高さが均一で微細な凸部を多数且つ任意のパターンで、例えば同心円状に分布させることが可能であるので、上記非晶質材料を磁気ディスク用基板として使用した場合、CSS方式で駆動したときでも起動時に磁気ヘッドが基板に固着するのを防止することがで

*

*き、さらに走行中における磁気ヘッドと基板との間隙変動や磁気ヘッドと基板との衝突による読取エラーを防止することができ、ノイズ特性に優れた磁気ディスク基板を得ることができる。

【0076】

【実施例】次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

【0077】表1は本実施例で使用した無機ガラス1の組成一覧であり、本発明者等は表1に示す組成1～組成8のいずれかの無機ガラス1を使用して、以下のような試験片（実施例1～13及び比較例1, 2）を作製し、表面凸部の状態（底面直径及び突起高さ）を観察した。

【0078】

【表1】

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	BaO	Li ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZnO	La ₂ O ₃
組成1	64.8	0.0	10.0	2.9	4.2	0.0	7.4	10.6	0.1	0.0	0.0	0.0
組成2	65.8	0.0	9.0	2.9	4.2	0.0	7.4	10.6	0.1	0.0	0.0	0.0
組成3	71.6	0.0	0.9	6.0	8.4	0.0	0.0	13.0	0.1	0.0	0.0	0.0
組成4	64.3	0.0	10.0	2.9	4.2	0.0	7.1	10.6	0.9	0.0	0.0	0.0
組成5	66.7	10.0	9.7	2.6	7.4	3.3	0.0	0.2	0.0	0.0	0.1	0.0
組成6	62.2	16.0	8.2	0.1	0.1	13.0	0.0	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0
組成7	57.0	0.0	0.0	8.0	0.0	8.0	11.0	8.0	0.0	2.0	3.0	3.0
組成8	57.0	0.0	1.2	7.4	0.0	7.4	11.0	8.0	0.0	2.0	3.0	3.0

単位はmol%

【0079】〔実施例1〕組成1の無機ガラス1を使用し、該無機ガラス1の表面の平滑性を向上させるべく研磨した後、温度460℃で2時間保持し、研磨による歪みを除去した。次いで無機ガラス1の表面に頂角136°の四角錐形状に形成されたダイヤモンドからなる圧子2を荷重5g（3GPa）で15秒間押し当て、これにより25箇所の窪み部3を有する圧縮層4を形成した。そしてこの後、遊離砥粒としてのコロイダルシリカが混入したスラリーを使用して200nm研磨し、前記窪み部3を除去した。次に、窪み部3が除去された無機ガラス1を濃度0.025vol%のフッ酸水溶液に浸漬して、エッチングし、その後pH12のアルカリ性エッチング液に浸漬して変質層7を除去し、実施例1の試験片を作製した。

【0080】そして、該試験片の表面形状をAFM（原子間力顕微鏡）で観察したところ、試験片の表面には微小凸部5が形成され、その形状は、底面が一辺4μmの略正方形の山形状であった。また、突起高さは120nm±5nmであり、突起高さのバラツキの小さい、均一な微小凸部5が形成された。

【0081】〔実施例2〕組成1の無機ガラス1を使用し、該無機ガラス1の表面の平滑性を向上させるべく研磨した後、無機ガラス1の表面に頂角136°の四角錐形状に形成されたダイヤモンドからなる圧子2を荷重1※50

※0g（1.5GPa）で15秒間押し当て、これにより窪み部3を有する圧縮層4を形成した。次に、圧縮層4が形成された無機ガラス1を濃度0.15vol%のフッ酸水溶液に浸漬して、エッチングし、その後pH12のアルカリ性エッチング液に浸漬して変質層7を除去し、実施例2の試験片を作製した。

【0082】そして、該試験片の表面形状をAFM（原子間力顕微鏡）で観察したところ、試験片の表面には微小凸部5が形成されたが、実施例1と異なり、圧縮層4形成後に表面処理を行っていないので窪み部3が残存し、その形状は、底面が一辺8μmの略正方形のカルデラ形状であった。また、フッ酸水溶液の濃度が実施例1よりも濃く、このため非圧縮層6でのエッチングが促進され、その結果、外輪山部分の突起高さは700nmであった。

【0083】〔実施例3〕組成1の無機ガラス1を使用し、該無機ガラス1の表面の平滑性を向上させるべく研磨した後、温度460℃で2時間保持し、研磨による歪みを除去した。次いで無機ガラス1の表面に頂角136°の四角錐形状に形成されたダイヤモンドからなる圧子2を荷重1g（0.6GPa）で15秒間押し当て、これにより窪み部3を有する圧縮層4を形成した。そしてこの後コロイダルシリカが混入したスラリーを使用して100nm研磨し、前記窪み部3を除去した。次に、窪み

部3が除去された無機ガラス1を濃度1 vol%の硫酸水溶液に浸漬して、エッチングし、その後pH 12のアルカリ性エッチング液に浸漬して変質層7を除去し、実施例3の試験片を作製した。

【0084】そして、該試験片の表面形状をAFM（原子間力顕微鏡）で観察したところ、試験片の表面には微小凸部5が形成され、その形状は、底面が一辺4 μm の略正方形の山形状であった。また、酸性エッチング液として硫酸水溶液を使用しているため、フッ酸水溶液に比べるとエッチング作用が小さく、突起高さは7 nmと低かった。

【0085】〔実施例4〕組成2の無機ガラス1を使用し、該無機ガラス1の表面の平滑性を向上させるべく研磨した後、先端が曲率半径5 μm の球面形状とされた超硬合金製の圧子2を荷重1 g（0.6 GPa）で15秒間、無機ガラス1の表面に押し当て、これにより窪み部3を有する圧縮層4を形成した。次に、該無機ガラス1を濃度0.025 vol%のフッ酸水溶液に浸漬して、エッチングし、その後pH 12のアルカリ性エッチング液に浸漬して変質層7を除去し、実施例4の試験片を作製した。

【0086】そして、該試験片の表面形状をAFM（原子間力顕微鏡）で観察したところ、試験片の表面には微小凸部5が形成され、その形状は、底面が直径6 μm の略円形とされたカルデラ形状となった。また、実施例1（組成1）に比べて Al_2O_3 の含有量が小さく、このため非圧縮層6でのエッチングが促進されず、外輪山部分の突起高さは25 nmであった。

【0087】〔実施例5〕組成3の無機ガラス1を使用し、該無機ガラス1の表面の平滑性を向上させるべく研磨した後、温度460℃で2時間保持し、研磨による歪みを除去した。次いで無機ガラス1の表面に頂角136°の四角錐形状に形成されたダイヤモンドからなる圧子2を荷重1 g（0.6 GPa）で15秒間押し当て、これにより窪み部3を有する圧縮層4を形成した。そしてこの後コロイダルシリカが混入したスラリーを使用して200 nm研磨し、前記窪み部3を除去した。次に、1 vol%の水酸化カリウム水溶液及び0.2 vol%のEDTAを含有したアルカリ性エッチング液に浸漬して、エッチングし、実施例5の試験片を作製した。

【0088】そして、該試験片の表面形状をAFM（原子間力顕微鏡）で観察したところ、試験片の表面には微小凸部5が形成され、その形状は、底面が一辺4 μm の略正方形の山形状であった。また、酸性溶液によるエッチングを行わずにアルカリ性溶液のみでエッチング処理を行ったため、突起高さは実施例1に比べて低く、12 nmであった。

【0089】〔実施例6〕組成1の無機ガラス1を使用し、該無機ガラス1の表面の平滑性を向上させるべく研磨した後、温度460℃で2時間保持し、研磨による歪

みを除去した。次いで稜角110°、直径7 mmの超硬合金製のローラを荷重25 g、速度0.1 m/secで無機ガラス1上を掃引し、線状の圧縮層4を形成した。そしてこの後コロイダルシリカが混入したスラリーを使用して300 nm研磨し、窪み部3を除去した。次に、窪み部3が除去された無機ガラス1を濃度0.025 vol%のフッ酸水溶液に浸漬して、エッチングし、その後pH 12のアルカリ性エッチング液に浸漬して変質層11を除去し、実施例6の試験片を作製した。

【0090】そして、該試験片の表面形状をAFM（原子間力顕微鏡）で観察したところ、試験片の表面には頂部が平坦な線状の微小凸部10が形成され、その形状は、幅が10 μm 、突起高さが120 nmであった。

【0091】〔実施例7〕組成1の無機ガラス1を使用し、該無機ガラス1の表面の平滑性を向上させるべく研磨した後、 $9.8 \times 10^4 \text{ Pa}$ （1 kg/cm²）の圧搾空気を使用して粒径20 μm のジルコニア粒子を20秒間吹き付け、これにより窪み部3を有する多数の圧縮層4を形成した。そしてこの後コロイダルシリカが混入したスラリーを使用して200 nm研磨し、前記窪み部3を除去した。次に、窪み部3が除去された無機ガラス1を濃度0.025 vol%のフッ酸水溶液に浸漬して、エッチングし、その後pH 12のアルカリ性エッチング液に浸漬して変質層7を除去し、実施例7の試験片を作製した。

【0092】そして、該試験片の表面形状をAFM（原子間力顕微鏡）で観察したところ、試験片の表面には10 μm^2 当たり50個の微小凸部5が形成され、その形状は、底面が直径4 μm の略円形の山形状であって、突起高さは100 nm±10 nmであった。

【0093】〔実施例8〕粒径5 μm のアルミナ研磨剤を17 vol%含んだスラリーを、0.05 MPaの圧搾空気90×2.0 mmのノズルから霧状に吹き出しながら、ノズルを25 mm/secの速さで、組成1の無機ガラス1表面を走査して吹き付け、これにより窪み部3を有する多数の圧縮層4を形成した。その後セリウム粉を混入したスラリーを使用して60 nm研磨し、前記窪み部3を除去した。次に、窪み部3が除去された無機ガラス1を濃度0.10 vol%のフッ酸水溶液に浸漬してエッチングし、その後pH 12のアルカリ性エッチング液に浸漬して変質層7を除去し、実施例8の試験片を作製した。

【0094】そして、該試験片の表面形状をAFMで観察したところ、試験片の表面には10 μm^2 当たり84個の微小凸部5が形成され、その形状は、底面が直径570 nmの略円形の山形状であり、突起高さは130±5 nmであった。またこの方法では、ウェットブラスト法で圧縮層4を形成させたため、クラックを発生させずに高さがよくそろった突起を形成することができた。

【0095】〔実施例9〕組成1の無機ガラス1を使用

し、バネ定数46 N/mで先端の曲率半径が10 nmの球形形状であるダイヤモンドコートシリコン単結晶製SPM用プローブを、無機ガラス1表面に押し当て直線状に掃引し、これにより窪み部を有する圧縮層9を形成した。次に、該無機ガラス1を濃度0.10 vol%のフッ酸水溶液に浸漬してエッチングし、その後pH12のアルカリ性エッチング液に浸漬して変質層11を除去し、実施例9の試験片を作製した。

【0096】そして、該試験片の表面形状をAFMで観察したところ、試験片の表面には幅1 μ m、高さ100 \pm 5 nmの尾根状の突起が、プローブを掃引した跡に沿って精度よく形成されていることが判った。

【0097】〔実施例10〕組成5の無機ガラス1表面に実施例8と同様の処理を行い、実施例10の試験片を作製した。

【0098】そして、該試験片の表面形状をAFMで観察したところ、試験片の表面には10 μ m²当たり49個の微小凸部5が形成され、その形状は、底面が直径460 nmの略円形の山形形状であった。その突起高さは120 \pm 5 nmであり、突起高さのばらつきの小さい均一な微小凸部5が形成された。このように、Al₂O₃の他にB₂O₃を含む組成の無機ガラス1においても、表面に微小凸部5を形成することができた。

【0099】〔実施例11〕組成6の無機ガラス1表面に実施例8と同様の処理を行い、実施例11の試験片を作製した。

【0100】そして、該試験片の表面形状をAFMで観察したところ、試験片の表面には10 μ m²当たり11個の微小凸部5が形成され、その形状は、底面が直径330 nmの略円形の山形形状であった。その突起高さは100 \pm 5 nmであり、突起高さのばらつきの小さい均一な微小凸部5が形成された。このように実施例10と同様に、Al₂O₃の他にB₂O₃を含む組成の無機ガラス1においても、表面に微小凸部5を形成することができた。

【0101】〔実施例12〕組成7の無機ガラス1表面に実施例4と同様の処理を行い、窪み部3を有する圧縮層4を形成した。次に、窪み部3が除去された無機ガラス1を濃度0.10 vol%のフッ酸水溶液に浸漬してエッチングし、その後pH12のアルカリ性エッチング液に浸漬して変質層7を除去し、実施例12の試験片を作製した。

【0102】そして、該試験片の表面形状をAFMで観察したところ、試験片の表面には微小凸部5が形成され、その形状は、底面が5 μ mの略円形とされたカルデラ状であった。その外輪山部分の突起高さは0.8 μ mであった。

【0103】〔実施例13〕組成8の無機ガラス1表面に実施例4と同様の処理を行い、窪み部3を有する圧縮層4を形成した。次に、窪み部3が除去された無機ガラ

ス1を濃度0.10 vol%のフッ酸水溶液に浸漬してエッチングし、その後pH12のアルカリ性エッチング液に浸漬して変質層7を除去し、実施例13の試験片を作製した。

【0104】そして、該試験片の表面形状をAFMで観察したところ、試験片の表面には微小凸部5が形成され、その形状は、底面が10 μ mの略円形とされたカルデラ状であった。その外輪山部分の突起高さは1.3 μ mであった。

【0105】〔比較例1〕組成4の無機ガラス1を使用し、該無機ガラス1の表面の平滑性を向上させるべく研磨した後、該無機ガラス1を、温度380℃下、硝酸カリウムと硝酸ナトリウムとが容量比で6:4に調合された熔融塩に1時間浸漬し、化学強化処理を行って圧縮層4を形成し、次いで、波長266 nm、出力10 mW、パルス幅5 nsecのレーザ光を無機ガラス1に照射し、比較例1の試験片を作製した。

【0106】そして、該試験片の表面形状をAFM（原子間力顕微鏡）で観察したところ、試験片の表面が隆起して多数の微小凸部5が形成され、その形状は、底面が直径5 μ mの略円形の山形形状であって、突起高さは30 nm \pm 15 nmであった。すなわち、比較例1は微小凸部5の突起高さが30 nm \pm 15 nmであり、そのバラツキ度合が実施例1及び実施例7に比べると大きいことが判った。

【0107】〔比較例2〕組成1の無機ガラス1を使用し、該無機ガラス1の表面の平滑性を向上させるべく研磨した後、温度460℃で2時間保持し、研磨による歪みを除去した。次いで無機ガラス1の表面に頂角136°の四角錐形状に形成されたダイヤモンドからなる圧子2を荷重500 g（4.2 GPa）で15秒間押し当て、これにより窪み部3を有する圧縮層4を形成した。そしてこの後コロイダルシリカが混入したスラリーを使用して500 nm研磨し、前記窪み部3を除去した。次に、窪み部3が除去された無機ガラス1を濃度0.15 vol%のフッ酸水溶液に浸漬してエッチングし、その後pH12のアルカリ性エッチング液に浸漬して変質層7を除去し、比較例2の試験片を作製した。

【0108】そして、該試験片の表面形状をAFM（原子間力顕微鏡）で観察したところ、試験片の表面には微小凸部5が形成され、その形状は、底面が一辺40 μ mの略正方形のカルデラ形状であって、外輪山部の突起高さは700 nmで頂部に平坦領域を有し、また微小凸部5の周囲にクラックが発生した。

【0109】すなわち、比較例2では、4.2 GPaという大きな荷重を無機ガラスに負荷して圧縮層4を形成しているため、微小凸部5の周囲にクラックが発生した。

【0110】

【発明の効果】以上詳述したように本発明に係る非晶質

10

20

30

40

50

材料の加工方法によれば、非晶質材料の表面に対し部分的に所定の加圧力を負荷して高密度化された圧縮層を形成し、次いで該圧縮層と該圧縮層以外の非圧縮層とで除去能力の異なる処理剤を使用して前記非晶質材料の表層面を除去し、前記圧縮層を凸形状に加工しているので、突起高さの均一な微小凸部を任意のパターンで形成することができる。

【0111】また、前記エッチング液として酸を含有した酸性溶液、特にフッ酸を含有した酸性エッチング液を使用することにより非圧縮層のエッチング処理を効率良く促進することができる。

【0112】また、前記酸性エッチング液で第1のエッチング処理を行った後、アルカリ性エッチング液で第2のエッチング処理を行うので、第1のエッチング処理後に非圧縮層の表面に形成される変質層がアルカリ性溶液で除去され、ガラス表面をガラス内部と同質にすることができる。

【0113】また、前記非晶質材料が、少なくともケイ素酸化物と、アルミニウム酸化物とを含有することにより、高密度化された圧縮層では緻密化したケイ素酸化物がその他の成分の溶出を妨げ、一方非圧縮層では耐酸性の低いアルミニウムが優先的にエッチングされ、その結果、所望の微小凸部を迅速且つ容易に形成することができる。

【0114】また、アルカリ土類金属酸化物は、キレート剤を含有したアルカリ性溶液に対して溶出し易いため、非晶質材料が少なくともケイ素酸化物と、アルカリ土類金属酸化物から選択された少なくとも1種以上の酸化物とを含有し、且つキレート剤を含有したアルカリ性エッチング液を使用した場合は、アルカリ性エッチング液によりエッチングが促進され、したがってアルカリ性エッチング液のみのエッチング作用でも非晶質材料の表面に微小凹凸を形成することが可能となる。

【0115】また、圧縮層9を前記非晶質材料の硬度よりも大きな硬度を有する圧子8を押圧して形成することにより、又は前記圧子8を非晶質材料の表面に押し当てた状態で移動させて前記圧縮層9を形成することにより、所望の圧縮層9を任意の位置に容易に得ることができる。

【0116】また、前記圧子8をプローブとすることにより、微細な加工を施すことができる。

【0117】特に、前記プローブを、走査型プローブ顕微鏡等のプローブとすることにより、確実に微細な加工を施すことができる。

【0118】また、前記圧縮層4を、非晶質材料の硬度よりも大きな硬度を有する微粒子を前記非晶質材料の表面に衝突させて形成することにより、一度に多数の圧縮層4を得ることができる。

【0119】更に、前記微粒子をスラリとすることにより、非晶質材料の表面損傷を避けることができる。

【0120】前記圧縮層を形成した後、該圧縮層に表面処理を施し、その後、前記処理剤を使用して表層面を除去することにより、圧子により形成された窪み部が残存することなく、微小凸部を形成することができる。

【0121】また、前記表面処理は、前記非晶質材料の硬度と同等以下の硬度を有する遊離砥粒、例えばコロイダルシリカで研磨することにより、圧子の押圧により形成された窪み部を容易に除去することができる。

【0122】そして、本発明に係るガラス基板は、非晶質材料が多成分系無機ガラス1で構成されると共に、上記加工方法により凸部が形成されることにより、該ガラス基板を磁気ディスク用基板に使用し、CSS方式で駆動したときでも起動時に磁気ヘッドが基板に固着するのを効果的に防止することができ、さらに磁気ヘッドと基板と間の間隙変動や磁気ヘッドと基板との間の衝突による読取エラーを防止することができ、ノイズ特性に優れた磁気ディスク基板を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

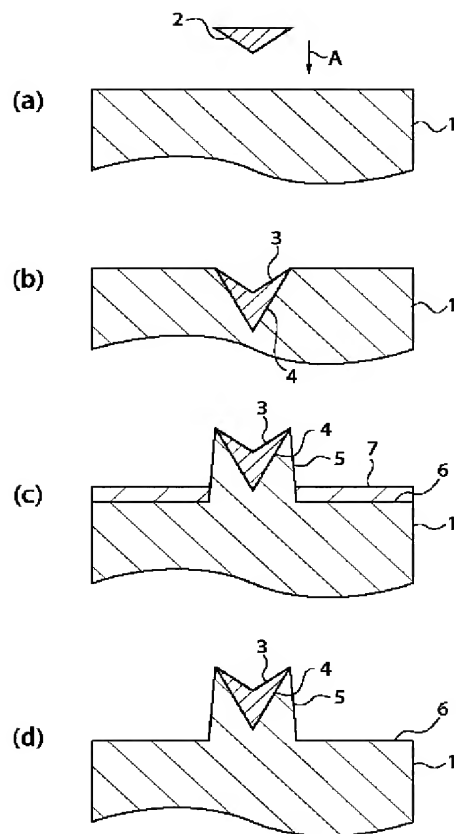
【図1】本発明に係る非晶質材料の加工方法の第1の実施の形態を示す製造工程の説明図である。

【図2】本発明に係る非晶質材料の加工方法の第2の実施の形態を示す製造工程の説明図である。

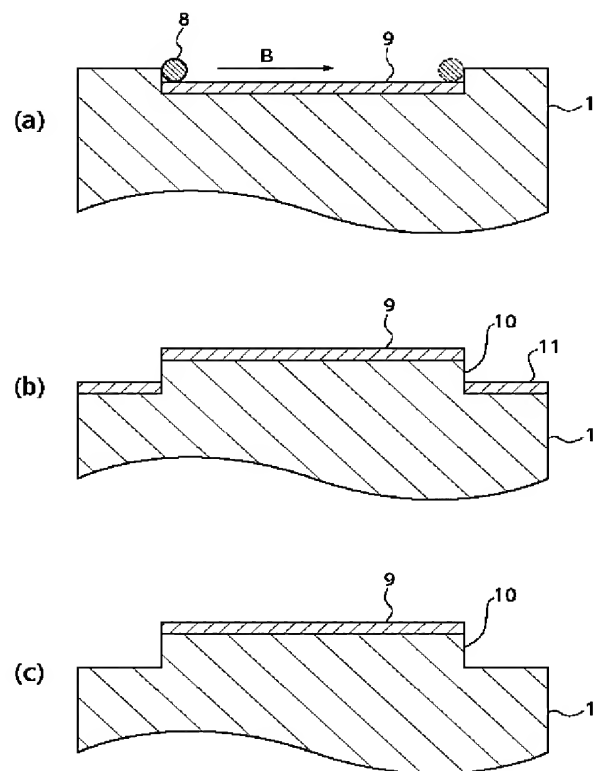
【符号の説明】

- 1 無機ガラス（非晶質材料）
- 2 圧子
- 4 圧縮層
- 6 非圧縮層
- 7 変質層
- 8 圧子
- 9 圧縮層
- 11 変質層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 齊藤 靖弘
 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号
 日本板硝子株式会社内
 (72)発明者 猪又 宏之
 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号
 日本板硝子株式会社内

Fターム(参考) 4G059 AA08 AC01 BB04 BB12 BB14
 4G062 AA01 BB01 CC10 DA06 DA07
 DB03 DB04 DC01 DC02 DD01
 DE01 DE02 DE03 DF01 EA03
 EA04 EB01 EB02 EB03 EB04
 EC01 ED01 ED02 ED03 ED04
 EE01 EE02 EE03 EE04 EF01
 EF02 EF03 EF04 EG01 EG02
 EG03 EG04 FA01 FA10 FB01
 FB02 FB03 FC01 FD01 FE01
 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01
 FK02 FK03 FL01 GA01 GA10
 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01
 HH03 HH05 HH07 HH08 HH09
 HH10 HH11 HH12 HH13 HH15
 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05
 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05
 KK07 KK10 MM27 NN40